

河口潮滩沉积物磷的季节性累积和生物有效性

欧冬妮, 刘敏, 侯立军, 余婕, 汪青

(华东师范大学 地理学系, 教育部地理信息重点实验室, 上海 200062)

摘要: 对长江口潮滩表层沉积生磷的赋存形态和含量的研究表明, 碎屑态磷为沉积物中磷的主要形态, 约占总磷的 62.52%; 铁结合态磷和有机磷次之, 分别占总磷的 18.06% 和 14.69%; 自生磷灰石加钙结合态磷和吸附态磷最少。综合研究区内的各种理化条件, 指出弱吸附态磷、铁结合态磷和有机磷是长江口潮滩潜在生物可利用磷, 约占总磷的 33.16%, 是导致水体富营养化的潜在因素。上覆水的盐度效应是影响沉积物铁结合态磷含量的关键性因子; 而自生磷灰石加钙结合态磷的含量变化则与上覆水的温度、溶氧量及沉积物有机质的分解有关; 有机磷在时间和空间尺度上都存在较大变化, 主要与潮滩生物动态过程, 即磷的再矿化有关。

关键词: 表层沉积物; 磷; 生物有效性; 潮滩; 长江口

中图分类号: X144

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2007)02-0020-07

河口的生物地球化学循环明显改变了磷从陆地流入广海的含量水平。河口沉积物既可成为磷的输入源, 也有可能成为蓄积库或汇^[1,2]。解吸、溶解及有机质的分解会使磷酸盐释放到上覆水体中, 吸附、自生沉淀和生物吸收又把溶解态的磷从水中除去。已有研究表明长江口浮游植物的生长受磷的限制^[3], 即磷已成为长江口水环境的限制性因子, 而磷又是以多种化合物的形态存在于沉积物中, 具有不同的生物有效性, 对上覆水体富营养化的发生具有潜在的、不可忽视的影响。因此, 作者着重研究了长江口潮滩沉积物磷的主要形态和含量水平、季节变化及其生物有效性, 并就各环境因子对沉积物磷生物地球化学循环过程的影响问题进行了初步探讨, 这对更好地了解长江口水体富营养化现象、潮滩沉积物水界面磷的迁移转化过程及成岩作用具有重要的现实意义。

1 材料和方法

1.1 样品采集区域概况

分别于 2002 年 4 月(春季)、7 月(夏季)、11 月(秋季)和 2003 年 2 月(冬季)在各采样点(图 1)采集退潮时中潮滩表层沉积物(0~2 cm), 其中, 2002 年 7 月, 由于出现特殊情况, 在东海农场与奉新两点未采到样品。

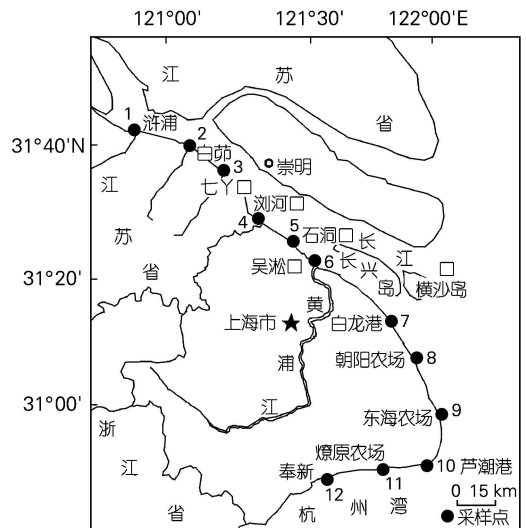


图 1 野外采样点位置

Fig. 1 Sampling sites in the study area

收稿日期: 2004 01 16; 修回日期: 2004 05 18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40131020, 49801018); 教育部高等学校骨干教师资助计划项目; 上海市重点学科资助项目(SHPAD 01)

作者简介: 欧冬妮(1979-), 女, 福建泉州人, 博士研究生, 主要从事城市环境与多界面过程研究, 电话: 021-62232117, E-mail: odn79@yahoo.com.cn

根据潮流作用的影响及采样点的盐度特征将长江口滨岸带分为三段: 浒浦至白龙港的淡水区域, 盐度在 0.1~ 0.8 之间, 该区人类活动影响比较明显; 朝阳农场至东海农场的咸淡水过渡区域, 盐度在 2.3~ 8.6 之间, 该区滩地面积占上海滨岸湿地的 80% 左右, 目前正面临着新一轮的大规模围垦; 杭州湾北岸芦潮港至奉新的咸水区域, 盐度在 12.3~ 16.1 之间, 除芦潮港占用部分岸段外, 大部分岸段尚未完全开发利用。

1.2 样品分析与测定

目前, 由于研究方法及目的的不同, 对磷形态的分析也存在着较大的差别^[4-6]。为了能够更好地定量沉积物中潜在的生物可利用磷, 作者根据 Ruttnerberg 的方法^[7]将磷的形态分为 5 种, 即弱吸附态磷、铁结合态磷、自生磷灰石加钙结合态磷、碎屑态磷和

有机磷, 其中前 4 种形态磷的含量总和为无机磷。用 1 g 左右的新鲜沉积物在自然粒度状态下进行无机磷的分级提取, 具体流程如表 1 所示, 所有未能及时分析的样品置于冰箱内冷冻保存。

总磷用硫酸-高氯酸消煮法测定^[8]。有机磷为总磷与总无机磷之差。

以上所有提取液或消煮液加入钼锑抗试剂在 45℃ 水浴中显色 20 min 后, 用 722 型光栅分光光度计在波长 700 nm 下测定, 实验误差在 ±10% 以内。

沉积物含水量用湿沉积物在 80℃ 下烘至恒质量, 然后利用干湿质量之差, 通过计算得到。

沉积物氧化还原电位(Eh)用土壤氧化还原电位计(中国科学院南京土壤研究所研制)测定。沉积物有机质用灼烧法测定^[9]。沉积物粒度用 LS13 320 激光粒度仪测定。

表 1 沉积物无机形态磷的连续提取流程

Tab. 1 Sequential extraction scheme used for analysis of inorganic phosphorus species in sediments

步骤	提取剂	提取物
1	1 mol/L MgCl ₂ , pH = 8, 2 h, 25℃	弱吸附态磷
2	1 mol/L 连二亚硫酸钠、柠檬酸钠、碳酸钠, pH = 7.6, 6 h, 25℃	铁结合态磷
3	1 mol/L 乙酸钠, pH = 4, 5 h, 25℃	自生磷灰石加钙结合态磷
4	1 mol/L HCl, 16 h, 25℃	碎屑态磷

2 结果和讨论

2.1 沉积物各形态磷的季节性累积特征

2.1.1 总磷

河口潮滩表层沉积物总磷的质量比为 696.04~ 1204.87 μg/g, 与刘敏等^[10]在 1998 年和 2000 年对同一区域进行调查时获得的表层沉积物总磷的变化范围相似, 另一方面, 该值明显高于中国珠江口^[11]及法国 Seine 海湾^[12]的表层沉积物总磷含量, 却低于国外其它滨岸带^[13,14]的表层沉积物总磷含量(表 2)。由于磷是以多种不同复合物的形式存在于沉积层中, 其季节变化较为复杂, 总的来说冬季 > 秋季 > 夏季 > 春季(图 2); 它的空间分布呈多峰值变化特征, 吴淞口、白龙港和石洞口这三个采样点在各个季节总磷含量均高于其他采样点, 这与上述三个采样点位于污水排放口附近有关, 已有研究表明污水排放

对长江口潮滩沉积物磷的富集影响较为严重^[2]; 其他采样点, 如浒浦、白茆、浏河口, 其总磷含量在秋季最高, 这可能与其附近陆源输入量及排污口污染物排放量有关; 而燎原、奉新, 由于受河道排污和养殖废水排放的影响, 其总磷含量也较高并在冬季达到峰值, 这些都在一定程度上反映了长江口潮滩沉积物磷的来源具有多样性。

2.1.2 无机磷

研究区内沉积物弱吸附态磷的含量极少, 质量比为 2.49~ 11.65 μg/g, 仅占总磷的 0.36% ~ 0.97%, 平均在 0.67%(图 2)。其分布情况与铁结合态磷相似, 二者具有较好的相关性(相关系数 $R = 0.562$, 显著系数 $P = 0.000$, 图 3); 同时弱吸附态磷还与沉积物中活性铁的含量显著相关($R = 0.445$, $P = 0.001$, 图 4), 这些都表明了沉积物的吸附能力主要受到铁氧化物的影响^[15]。

表 2 研究区与其它地区表层沉积物总磷含量比较

Tab. 2 Comparison of contents for total phosphorus from the study area and other areas

研究区	沉积物预处理方式	总磷质量比($\mu\text{g/g}$)	参考文献
长江口	湿沉积物、自然粒度	696.04~ 1 204.87	本研究
长江口	自然风干、研磨、过 200 目筛	692.80~ 1 444.96	[10]
珠江口	60℃烘干、研磨、过 80 目筛	501.31	[11]
Seine 海湾	冷冻干燥	155~ 651	[12]
St. Laurent 海峡	自然风干、研磨	1 627.5±93	[13]
Aarhus 滨岸带	湿沉积物、自然粒度	1 178~ 1 860	[14]

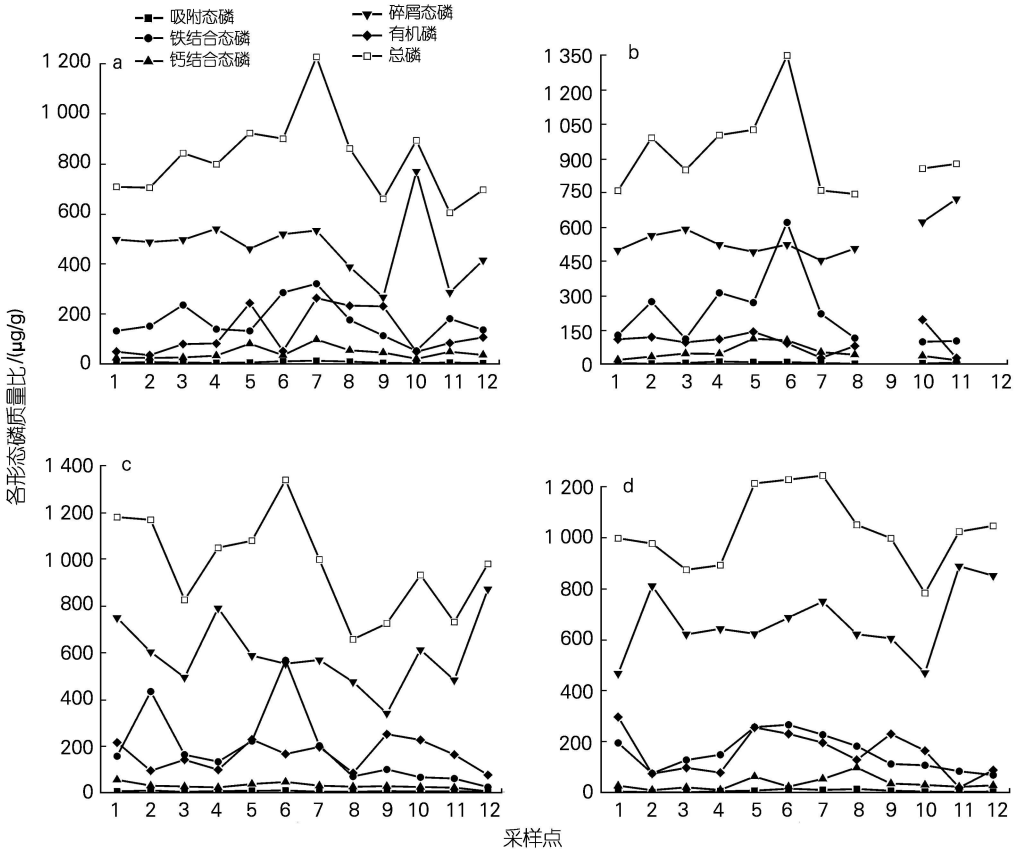


图 2 长江口滩涂表层沉积物各形态磷的时空分布

Fig. 2 Temporal change and spatial distribution of phosphorus species in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

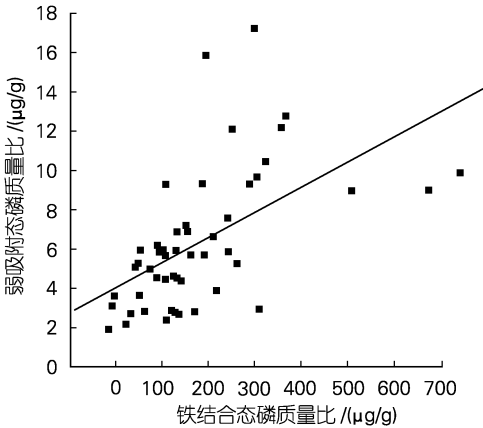


图3 长江口潮滩表层沉积物弱吸附态磷与铁结合态磷的相关性

Fig. 3 Correlation between loosely adsorbed phosphate and iron bound phosphate in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

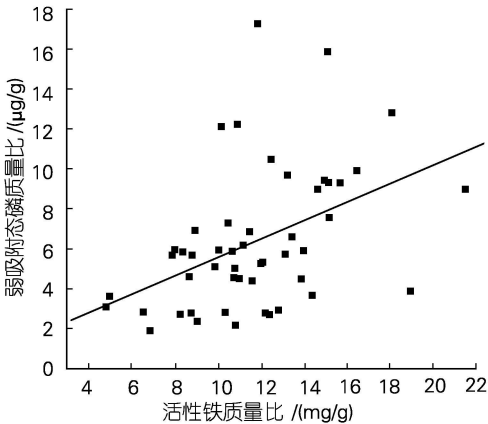


图4 长江口潮滩表层沉积物弱吸附态磷与活性铁的相关性

Fig. 4 Correlation between loosely adsorbed phosphate and reactive iron in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

铁结合态磷在研究区内的质量比为 50.95 ~ 435.05 $\mu\text{g/g}$, 占总磷的 7.32% ~ 36.11%, 平均为 18.06%, 是总磷的主要形态之一。由图 5 可看出, 铁结合态磷含量的季节性变化分为三段, 即从浒浦到白龙港, 铁结合态磷含量最高, 季节变化明显但却复杂, 总体上看夏秋两季含量较高; 朝阳到东海, 铁结合态磷含量季节性波动不大, 但是其值明显低于前段; 芦潮到奉新, 铁结合态磷含量较低, 存在一定程度上的季节性变化但不剧烈, 以春季的含量为最高, 这与

河口滨岸带的盐度分区相同, 可能和盐度升高使沉积物释放磷酸盐有关^[6]。表 3 为研究区内各种物理化学参数与不同形态磷之间相关性分析数据。从表 3 可以发现, 铁结合态磷与盐度之间存在显著负相关, 这再次证明了盐度效应是影响沉积物铁结合态磷含量变化的主要因子之一。另一方面, 铁结合态磷含量还与沉积物的氧化还原程度有关。当 Eh 为 + 230 mV 时氧化还原反应发生^[17], 研究区内表层沉积物 Eh 值基本上都低于 230 mV, 易使 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 同时释放出磷酸盐(图 6)。

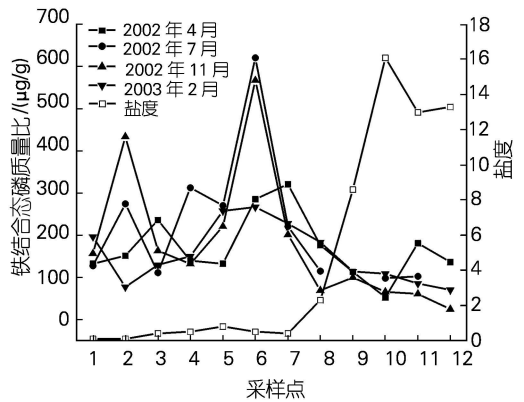


图5 长江口潮滩表层沉积物铁结合态磷与上覆水盐度的变化趋势

Fig. 5 Changeable trends of iron bound phosphate in the tidal flat surface sediments and salinities in overlying waters from the Yangtze estuary

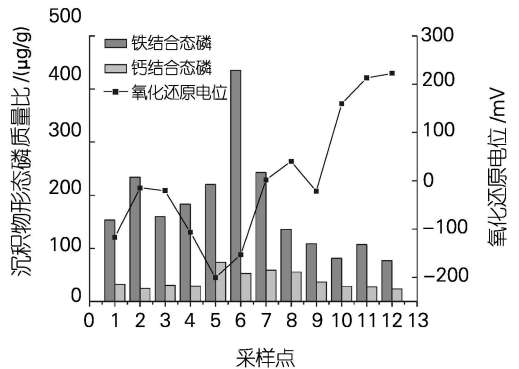


图6 长江口潮滩表层沉积物形态磷与氧化还原电位的变化趋势

Fig. 6 Changeable trends of phosphorus species and redox potential in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

近岸沉积物中钙磷存在不同的类型与来源^[12]。作者按 Ruttenberg^[7]与 Berner 等^[18]的描述将钙磷分为两种,一为来源于生物骨骼碎屑、碳酸钙结合磷(自生钙磷)及沉淀在间隙溶液中的碳酸盐氟磷灰石,即自生磷灰石加钙结合态磷;二为来源于岩浆岩或变质岩的碎屑氟磷灰石,即碎屑态磷。自生磷灰石加钙结合态磷在总磷中含量不高,约占 4.32%,质量比为 23.77~ 73.63 μg/g。如图 2,在排污较为严重的点,如石洞口、吴淞口和白龙港,自生磷灰石加钙结合态磷富集;此外,其含量分布的季节性变化与水温、溶解氧之间表现出较为显著的相关性而与水体酸碱度无关(表 3)。同时,自生磷灰石加钙结合态磷的含量水平还与有机质密切相关(图 7),这表明有机质的分解带来了大量各种形态的磷(不仅仅只是有机磷),而浮游植物就是潮滩沉积物中自生磷灰石加钙结合态磷

的一个主要来源⁹⁾。

碎屑态磷是河口潮滩表层沉积物中最主要的形态,其质量比为 404.36~ 712.50 μg/g,占总磷的 47.34%~ 78.52%,平均值为 62.52%。与自生磷灰石加钙结合态磷相反,碎屑态磷与水温呈负相关,即碎屑态磷在水温较高的季节含量较低,反之亦然(表 3)。

2.1.3 有机磷

研究区有机磷质量比为 74.03~ 217.75 μg/g,占总磷总量的 14.69%。有机磷在时间和空间尺度上的变化均较大,显示了整个河口潮滩有机磷的累积时间不长,这就预示着在磷酸盐返回浮游介质中的同时伴随着一个较快的(至少是次生的)再矿化过程^[12]。另一方面,有机磷也与沉积物中的有机质显著正相关(图 8),与盐度、水温等微环境因子不相关。

表 3 研究区物理化学参数与各形态磷之间相关分析数据

Tab. 3 Correlation coefficients between physico chemical parameters and phosphorus species of study

多形态磷	盐度	溶解氧	pH	水温	Eh	粒度
弱吸附态磷	- 0.190	- 0.139	- 0.219	- 0.069	- 0.383*	- 0.397**
铁结合态磷	- 0.384**	- 0.273	- 0.408**	0.188	- 0.492**	- 0.480**
自生磷灰石加钙结合态磷	- 0.200	- 0.468**	- 0.256	0.317*	- 0.436**	- 0.513**
碎屑态磷	0.228	0.205	0.040	- 0.373*	0.308	0.241
有机磷	- 0.047	0.099	- 0.029	- 0.349*	- 0.245	- 0.433**
总磷	- 0.131	- 0.039	- 0.280	- 0.217	- 0.343*	- 0.402**

注: ** 表示显著相关性在 0.01 水平; * 表示显著相关性在 0.05 水平

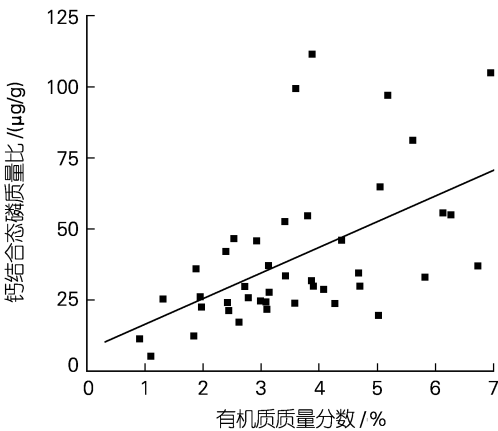


图 7 长江口潮滩表层沉积物自生磷灰石加钙结合态磷与有机质的相关性

Fig. 7 Correlation between authigenic apatite plus calcium-bound phosphate and organic matters in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

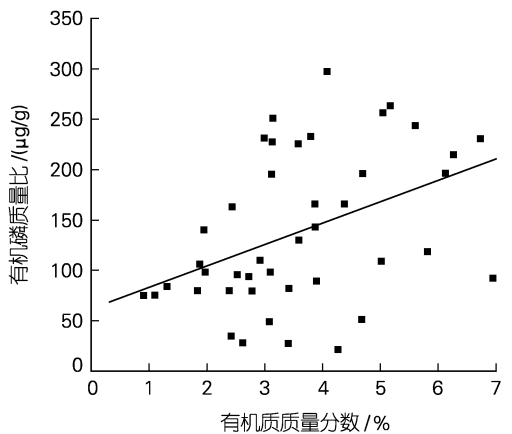


图 8 长江口潮滩表层沉积物有机磷与有机质的相关性

Fig. 8 Correlation between organic phosphorus and organic matters in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

2.2 生物可利用磷

自生态与生物型的钙磷同碎屑氟磷灰石一样,在水体的物理-化学环境中几乎不溶,并且不会被释放到上覆水或孔隙水中,这样自生磷灰石加钙结合态磷和碎屑态磷的含量水平就可用于估计滨岸地区生物可利用磷的量了^[12]。

长江口潮滩沉积物中自生磷灰石加钙结合态磷和碎屑态磷共占总磷含量的 66.84%,也就是说有超过一半的沉积磷不能被生物利用,将被埋藏在河口附近或运移至外海沉积。假设再悬浮发生,沉积物被分散时,由于水体中磷酸盐含量低于孔隙水的含量,使沉积物中弱吸附态磷被释放。另一方面,由于长江口近岸水体中的盐度效应、沉积物的氧化还原程度都使铁结合态磷被释放而成为生物可利用磷;而有机磷也可通过再矿化而逐渐被生物所利用。因此,在整个长江口潮滩只有弱吸附态磷、铁结合态磷和有机磷可被认为是潜在地能够被生物所利用的磷,全年均值约占总磷的 33.16%。在微环境因子的共同作用下,这部分生物可利用磷会被释放、进入水体或通过生物转化在不同程度上促进藻类生长,影响水体的营养状态和初级生产力,与沉积物-水界面磷的交换息息相关。

3 结论

长江口滨岸潮滩表层沉积物中无机磷是磷的主要组成部分,有机磷含量相对较高。在无机磷中,钙磷的含量最多,铁结合态磷次之,弱吸附态磷最少。由于类型和来源的不同,钙磷又可分为自生磷灰石加钙结合态磷和碎屑态磷,其中碎屑态磷的含量远高于自生磷灰石加钙结合态磷。

表层沉积物中各形态磷的含量水平及其季节性变化都受到沉积物-水界面间各种物理化学因子的影响。盐度、氧化还原电位都是影响沉积物中铁结合态磷含量的关键性因子;而自生磷灰石加钙结合态磷的含量则与水温、溶解氧有关。

沉积物中有机质含量与自生磷灰石加钙结合态磷、有机磷均具有较好的相关性,它的分解更是自生磷灰石加钙结合态磷含量的主要来源。有机磷在时间和空间尺度上的较大变化主要与磷的再矿化有关。

通过对表层沉积物各形态磷含量的研究,可估计出长江口潮滩潜在的能够被生物所利用的磷约占总磷的 33.16%;在一定条件下,生物可利用磷可从沉积物中释放并参与水中磷的再循环,影响水体的营养状态和初级生产力,与沉积物-水界面磷的交换息息相关。

参考文献:

[1] Vink S, Chambers R M, Smith S V. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California [J]. *Marine Geology*, 1997, 139: 157-179.

- [2] 刘敏, 陆敏, 许世远, 等. 长江口及其上海岸带水体沉积物中磷的存在形态 [J]. *地学前缘*, 2000, 7(增刊): 94-98.
- [3] 胡明辉, 杨逸萍. 长江口浮游植物生长的磷酸盐限制 [J]. *海洋学报*, 1989, 11(4): 439-443.
- [4] 翁焕新, 刘云峰. 滨海沉积物和间隙水中的磷研究——以美国墨西哥湾为例 [J]. *环境科学学报*, 1997, 17(2): 148-153.
- [5] 李悦, 乌大年, 薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义 [J]. *海洋环境科学*, 1998, 17(1): 15-20.
- [6] 宋金明. 黄河口邻近海域沉积物中可转化的磷 [J]. *海洋科学*, 2000, 24(7): 42-45.
- [7] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析手册 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 74-76.
- [9] Frankowski L, Bolalek J, Szostek A. Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic Poland) [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, 54: 1027-1038.
- [10] 刘敏, 许世远, 侯立军, 等. 长江口滨岸潮滩沉积物中磷的存在形态和分布特征 [J]. *海洋通报*, 2001, 20(5): 10-17.
- [11] 扈传昱, 潘建明, 刘小涯. 珠江口沉积物中磷的赋存形态 [J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(4): 21-25.
- [12] Andrieux F, Aminot A. A two year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France) [J]. *Continental Shelf Research*, 1997, 17(10): 1229-1245.
- [13] Sundby B, Gobeil C, Silverberg N. The phosphorus cycle in coastal marine sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 1992, 37(6): 1129-1145.
- [14] Jensen H S, Mortensen P B, Andersen F Ø *et al.* Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark [J]. *Limnol Oceanogr*, 1995, 40(5): 908-917.
- [15] 刘敏, 侯立军, 许世远, 等. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征 [J]. *地理学报*, 2002, 57(4): 397-406.
- [16] Chambers R M, Fourqurean J W, Hollibaugh J T, *et al.* Importance of terrestrially derived particulate phosphorus to phosphorus dynamics in a west coast estuary [J]. *Estuaries*, 1995, 18(3): 518-526.
- [17] Aigars J. Seasonal variations in phosphorus species in the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 827-834.
- [18] Berner R A, Ruttenberg K C, Ingall E D, *et al.* The nature of phosphorus burial in modern marine sediments [A]. Wollast R, Mackenzie T F, Chou L. NATO ASI Series(14) [C]. New York: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1993. 365-378.

Seasonal accumulation and bioavailabilities of phosphorous in the tidal flat surface sediments from the Yangtze estuary

OU Dongni, LIU Min, HOU Lirjun, YU Jie, WANG Qing

(Department of Geography, Key Laboratory of Geographical Information of the Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Received: Jan., 16, 2004

Key words: surface sediment; phosphorous; bioavailabilities; tidal flat; the Yangtze estuary

Abstract: The species and contents of phosphorus were studied in the tidal flat surface sediments of the Yangtze estuary. The results showed that detrital apatite contributed 62.52% of total phosphorus, which is the main speciation of phosphorus. Iron bound phosphate and organic phosphate respectively made up 18.06% and 14.69% of total phosphorus. While authigenic apatite plus calcium bound phosphate and loosely adsorbed phosphate occupied the least of total phosphorus. According to all kinds of physico-chemical conditions in the study area, only loosely adsorbed phosphate, iron bound phosphate and organic phosphate should be considered as the potential factors for eutrophication, which represented mean proportion of 33.16% of the total phosphorus. Salinity effect on the overlying waters was the key factor to the content of iron bound phosphate, and authigenic apatite plus calcium bound phosphate is relative to the water temperature, dissolved oxygen and decomposition of sedimentary organic matters. Organic phosphate was the only form to exhibit significant spatial-temporal variations, which were linked to the remineralization of phosphorus.

(本文编辑: 刘珊珊)